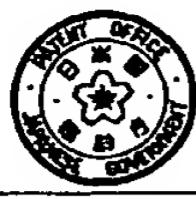


(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07157813 A**

(43) Date of publication of application: **20.06.95**

(51) Int. Cl

**B22F 9/04**

**B22F 1/00**

(21) Application number: **05303879**

(71) Applicant: **MAZDA MOTOR CORP**

(22) Date of filing: **03.12.93**

(72) Inventor: **YAMAMOTO KENICHI**

(54) **ACTIVATION TREATMENT FOR HYDROGEN STORAGE ALLOY**

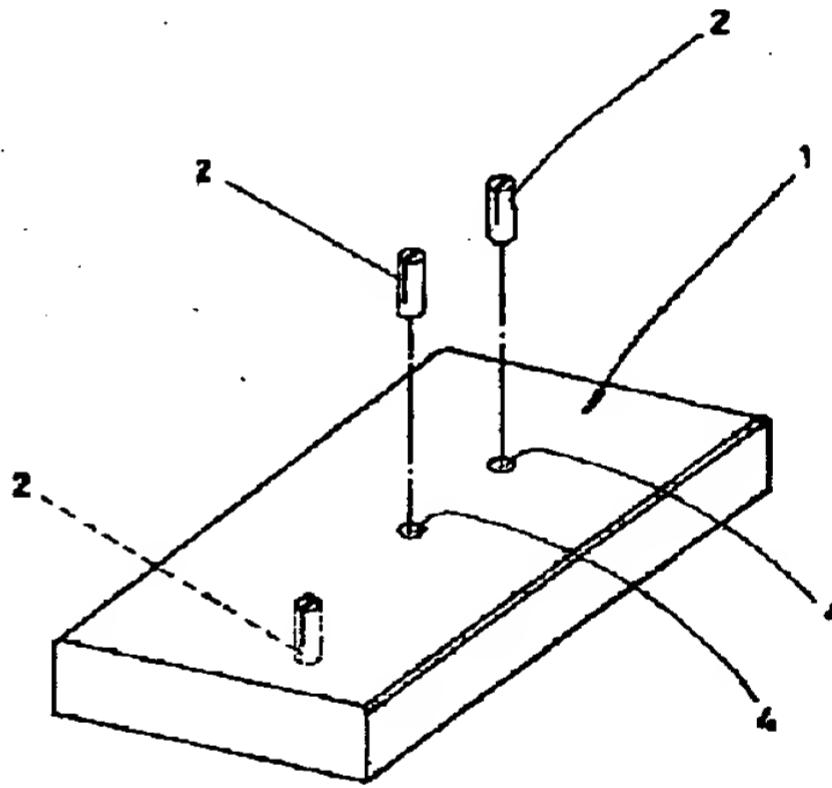
obviated.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(57) Abstract:

PURPOSE: To perform activation treatment of a hydrogen storage alloy, capable of accelerating the activation of a hydrogen storage alloy easily while obviating the necessity of additional treatment stages, e.g. of oxide film removing treatment.

CONSTITUTION: A mass 1 of hydrogen storage alloy, having massive shape, is held in a vessel. While holding the inside of this vessel in a state of vacuum or hydrogen atmosphere, the above hydrogen storage alloy mass 1 is crushed. The crushing of this hydrogen storage alloy mass 1 at this time, in particular, is done by previously making shape memory alloy members 2 memorize the prescribed shape at the prescribed temp., fitting the members 2 into the above hydrogen storage alloy mass 1, regulating the temp. of the members 2 to the above specified temp. to recover their shapes, and utilizing this shape recovering power. By this method, the crushing of the hydrogen storage alloy mass 1 is done in vacuum or in a hydrogen atmosphere, and as a result, oxidation of the hydrogen storage alloy can be prevented with certainty and the necessity of oxide film removing treatment can be



(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-157813

(43) 公開日 平成7年(1995)6月20日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

B 22 F 9/04  
1/00

識別記号

府内整理番号

C  
H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全4頁)

(21) 出願番号

特願平5-303879

(22) 出願日

平成5年(1993)12月3日

(71) 出願人 000003137

マツダ株式会社

広島県安芸郡府中町新地3番1号

(72) 発明者 山本 研一

広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ  
株式会社内

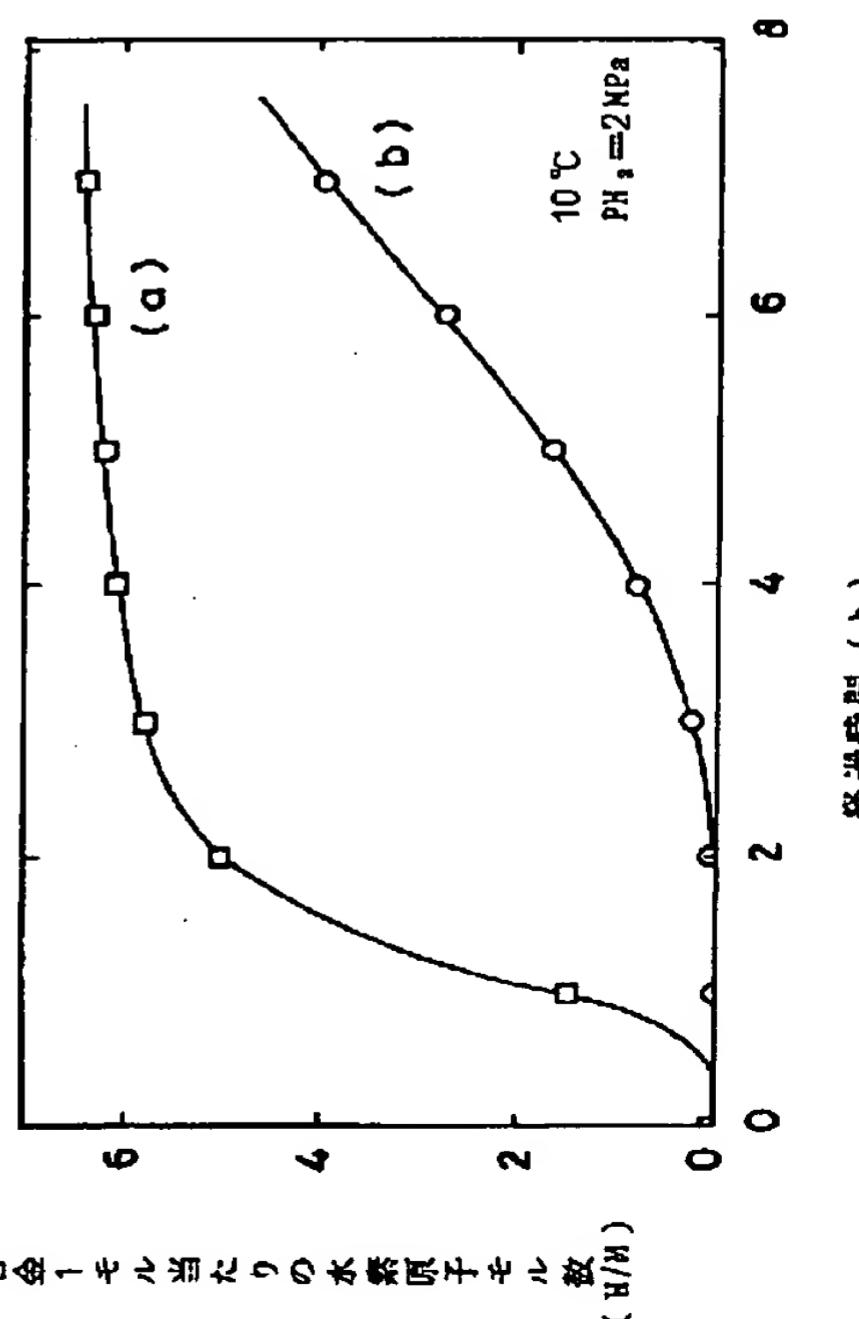
(74) 代理人 弁理士 大浜 博

(54) 【発明の名称】 水素吸蔵合金の活性化処理方法

(57) 【要約】

【目的】 酸化膜除去処理等の余分の処理工程を必要とすることなく容易に水素吸蔵合金の活性化を促進させ得る水素吸蔵合金の活性化処理方法を提案する。

【構成】 塊状の形態を有する水素吸蔵合金塊1を容器内に収容した後、該容器内を真空あるいは水素雰囲気に保持した状態で上記水素吸蔵合金塊1を破碎させることを特徴とし、特にこの場合における上記水素吸蔵合金塊1の破碎を、予じめ所定温度で所定形状を記憶した形状記憶合金部材2を上記水素吸蔵合金塊1に装着し、該形状記憶合金部材2を上記所定温度としてその形状を回復させ、この形状回復力をを利用して行なうようにする。かかる方法によれば、水素吸蔵合金塊1の破碎が真空中あるいは水素雰囲気中で行なわれることから、水素吸蔵合金の酸化が確実に防止され、従って、酸化膜除去処理の必要がなくなるものである。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 塊状の形態を有する水素吸蔵合金塊を容器内に収容した後、該容器内を真空あるいは水素雰囲気に保持した状態で上記水素吸蔵合金塊を破碎させることを特徴とする水素吸蔵合金の活性化処理方法。

【請求項2】 請求項1において、上記水素吸蔵合金塊の破碎が、

予じめ所定温度で所定形状を記憶した形状記憶合金部材を上記水素吸蔵合金塊に装着し、該形状記憶合金部材を上記所定温度としてその形状を回復させることで行なわされることを特徴とする水素吸蔵合金の活性化処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本願発明は、水素吸蔵合金の活性化処理方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 水素ガスを燃料とする水素エンジンにおいては、水素吸蔵合金を容器内に収容し該水素吸蔵合金の水素吸蔵・放出作用を利用して水素の貯留とエンジンへの供給とを行うようにした水素吸蔵合金タンクが備えられるのが通例である(例えば、特開昭63-310936号公報参照)。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、かかる水素吸蔵合金を初めて使用する場合には、それに先だって、該水素吸蔵合金が十分に水素の吸蔵及び放出を行うようにこれを活性化させる処理が必要となる。即ち、水素吸蔵合金は、その未使用状態では活性度が低く水素の吸蔵・放出にに時間がかかる(図4の曲線b及び図5の曲線d参照)一方、一度十分に水素を吸蔵し且つこれを放出した後においては十分に活性化され、それ以後は高い吸蔵・放出を維持するという特性がある。このため、水素吸蔵合金の最初の使用に際しては、一旦水素吸蔵合金に十分に水素を吸蔵させ且つこれを放出させる処理、即ち、活性化処理が必要となるものである。

【0004】 この水素吸蔵合金の活性化処理に際しては、比較的活性化が容易と言われる希土類水素吸蔵合金やTi系水素吸蔵合金などでも塊状のままでは活性化に時間がかかることから、従来一般には、塊状の水素吸蔵合金、即ち、水素吸蔵合金塊を容器に収容する前に予じめ破碎してこれを粒状あるいは粉末状にして容器に充填し、この状態で水素の吸蔵・放出を行わせてこれを活性化させる方法を探るのが通例であった。

【0005】 ところが、このように予じめ破碎した破碎水素吸蔵合金を容器に充填して活性化処理を行うと、水素吸蔵合金と水素ガスとの接触面積が増えて水素化反応が促進されより早期に活性化されるという利点を有する反面、その取扱いに注意しないと水素吸蔵合金の表面酸化が進行し、逆に失活してしまい、この結果、活性化処理時に余分な工程(例えば、酸化膜を除去して新生面を

出すための水素吸蔵合金の加熱脱気工程、水素の印加・脱気を繰り返して水素還元により酸化膜を除去する工程等)が必要となり、水素吸蔵合金を実際に使用する上において大きなネックとなっていた。

【0006】 そこで本願発明は、酸化膜除去処理等の余分の処理工程を必要とすることなく容易に水素吸蔵合金の活性化を促進させることができるようにした水素吸蔵合金の活性化処理方法を提案せんとしてなされたものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本願発明ではかかる課題を解決するための具体的手段として、請求項1記載の発明では、塊状の形態を有する水素吸蔵合金塊を容器内に収容した後、該容器内を真空あるいは水素雰囲気に保持した状態で上記水素吸蔵合金塊を破碎させることを特徴としている。

【0008】 請求項2記載の発明では、請求項1記載の水素吸蔵合金の活性化処理方法において、上記水素吸蔵合金塊の破碎を、予じめ所定温度で所定形状を記憶した形状記憶合金部材を上記水素吸蔵合金塊に装着し、該形状記憶合金部材を上記所定温度としてその形状を回復させることで行なうようにしたことを特徴としている。

## 【0009】

【発明の作用及び効果】 本願各発明ではかかる構成とすることによってそれぞれ次のような作用及び効果が得られる。

【0010】 ① 水素吸蔵合金塊を容器内に収容し、且つ該容器内を真空あるいは水素雰囲気に保持した状態で該水素吸蔵合金塊を破碎させることで、水素吸蔵合金に酸化膜、水酸化膜のない新生面が形成され、水素吸蔵合金表面と水素ガスとの反応性が向上し、水素吸蔵合金の活性化が促進されるものである。従って、従来方法の如く活性化処理時に酸化膜除去処理等を行う必要がなく、水素吸蔵合金の活性化処理作業が容易且つ迅速ならしめられ、延いては製品コストの低減にも寄与できるものである。

【0011】 ② 容器内に水素吸蔵合金を水素吸蔵合金塊として塊状のまま収容するとともに、該水素吸蔵合金塊をこれに装着した形状記憶合金部材の形状回復力によって破碎するものであるため、例えば、従来のように予じめ水素吸蔵合金塊を破碎する工程が不要になり活性化処理がより短時間で迅速に行えるとともに、破碎された粒状等の水素吸蔵合金を容器へ収容する場合に比して水素吸蔵合金の容器への充填効率が高められ、吸蔵・放出能力のより一層の向上が期待できるものである。

## 【0012】

【実施例】 以下、本願発明の水素吸蔵合金の活性化処理方法を実施例に基づいて具体的に説明する。

## 【0013】 第1実施例

図3には、本願発明の第1実施例にかかる活性化処理方

法により活性化処理が施される水素吸蔵合金塊1が示されている。この水素吸蔵合金塊1は、LaNi<sub>5</sub>よりなる希土類金属合金で構成され、その幅方向中央部には所定間隔で複数の嵌挿穴4, 4, ···が形成されている。そして、この水素吸蔵合金塊1の各嵌挿穴4, 4, ···には、後述の形状記憶合金部材2がそれぞれ嵌挿配置される。

【0014】上記形状記憶合金部材2は、図2に示すように、Ni-Ti系合金からなる円柱体にスリット3を設けて左右一対の変形部2a, 2bを形成したものであり、ここでは60°Cにおいて図1に示す如き上記各変形部2a, 2bがそれぞれ外方へ撓曲変形するように予じめ形状を記憶させておく。そして、この形状記憶合金部材2を外力を加えて図2に示す如き円柱状とした状態で、上記水素吸蔵合金塊1の各嵌挿穴4, 4, ···に嵌挿配置する。

【0015】しかる後、この形状記憶合金部材2, 2, ···が装着された水素吸蔵合金塊1を密閉状の容器(図示省略)内に収容して活性化処理を行う。尚、この実施例では、この容器としてステンレス製容器を使用している。

【0016】活性化処理に際しては、上記水素吸蔵合金塊1を容器内に収容した後、該容器内を十分に真空引きし、しかる後、上記容器を80°Cで加熱する。すると、上記形状記憶合金部材2, 2, ···は、これがその形状記憶温度である60°Cに達した時点で図2に示す円柱状の嵌挿状態から、図1に示すように一対の変形部2a, 2bが側方へ撓曲した記憶形状に形状回復し、この際の形状回復力により上記水素吸蔵合金塊1を粗破碎し、水素吸蔵合金塊1に新生面が出される。

【0017】次に、容器を10°Cに冷却し、この状態で該容器内に2MPa程度の圧力で水素ガスを印加して水素吸蔵合金の活性化処理を行った。

【0018】ここで、図4に、この実施例の如く真空中で水素吸蔵合金塊1の破碎処理を行った場合における活性化処理時の水素吸蔵曲線(a)と、従来の如く水素吸蔵合金を予じめ粒状に破碎して容器内に充填して活性化処理を行った場合における水素吸蔵曲線(b)とを示した。この水素吸蔵曲線(a), (b)を比較すれば、真空中で破碎した本案実施例の場合(曲線a)は、予じめ大気中で破碎した従来の場合(曲線b)の場合に比して、より早い時間から水素吸蔵作用が開始され、しかもその水素吸蔵速度が格段に速いことが分かる。即ち、本案実施例の活性化方法の場合には、従来方法の場合に比して、水素吸蔵合金の活性化が格段に容易となることが分かる。

【0019】これは、上述の如く真空中で水素吸蔵合金塊1を破碎することで酸化膜等のない新生面を出すことで該水素吸蔵合金の水素化が促進されることに起因するものである。

【0020】尚、水素吸蔵合金塊1は、粗破碎状態で一旦活性化されると、後は曲線aで示す特性を維持する

が、この場合、この粗破碎された水素吸蔵合金塊1は水素の吸蔵・放出が繰り返されることによる自己破碎作用により次第に微粉化され、最終的には予じめ粒状等に破碎して容器に充填された水素吸蔵合金と同様の状態となる。

#### 【0021】第2実施例

第2実施例の活性化処理方法は、上記第1実施例の活性化処理方法が真空中で水素吸蔵合金塊1の破碎を行うようにしていたのに対して、これを水素雰囲気中において行うようにしたものである。従って、図3に示す如く水素吸蔵合金塊1の各嵌挿穴4, 4, ···にそれぞれ外力で強制的に円柱状とした形状記憶合金部材2, 2, ···を嵌挿した状態で該水素吸蔵合金塊1を容器内に収容し、且つ該容器内を十分に真空引きする処理は全く同様である。

【0022】この第2実施例においては、上記の処理を行った後、先ず容器を10°Cに冷却し、2MPa程度の圧力で水素ガスを印加し、ある程度時間がたった時点で、容器を80°Cに加熱して上記各形状記憶合金部材2, 2, ···の形状回復力により水素吸蔵合金塊1を粗破碎する。しかる後、再び容器を10°Cに冷却し、水素ガスを印加しての活性化処理を継続させる。

【0023】ここで、図5に、このように水素雰囲気中で水素吸蔵合金塊1を破碎した場合における活性化処理時の水素吸蔵曲線(c)と、予じめ水素吸蔵合金塊1を大気中で破碎して粒状とした状態で容器に充填した場合の活性化処理時の水素吸蔵曲線(d)とを示した。この図5の水素吸蔵曲線(c), (d)を比較すれば、上記第1実施例の場合と同様に、水素吸蔵合金塊1を水素雰囲気中で破碎した本案実施例の活性化処理方法による場合の方が、予じめ水素吸蔵合金塊1を破碎して粒状とした状態で容器に充填する従来の活性化処理方法による場合よりも、水素の吸蔵開始が早く且つその吸蔵速度も格段に速く、活性化がより一層容易であることが分かる。

【0024】以上、各実施例で示したように本願発明の活性化処理方法によれば、水素吸蔵合金塊1を容器に収容し、真空中あるいは水素雰囲気中でこれを破碎するという極めて簡単な方法により、水素吸蔵合金の活性化を格段に容易ならしめることができるものである。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】水素吸蔵合金の破碎に使用される形状記憶合金部材の記憶形状時の斜視図である。

【図2】図1に示した形状記憶合金部材の水素吸蔵合金への装着時の形状を示す斜視図である。

【図3】塊状の水素吸蔵合金に対する形状記憶合金部材の装着状態を示す斜視図である。

【図4】水素吸蔵合金を真空中にて破碎した場合における活性化処理時の水素吸蔵曲線である。

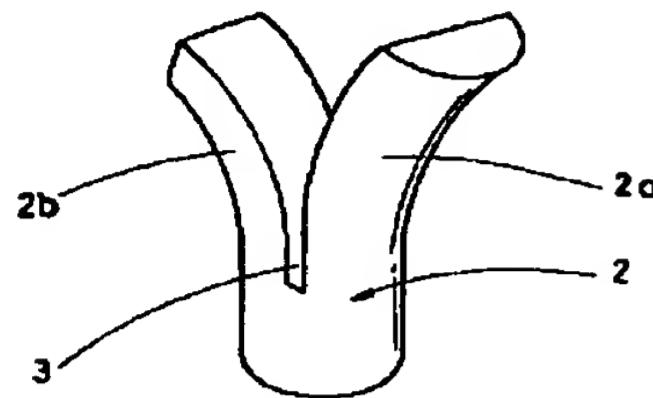
【図5】水素吸蔵合金を水素雰囲気中にて破碎した場合における活性化処理時の水素吸蔵曲線である。

## 【符号の説明】

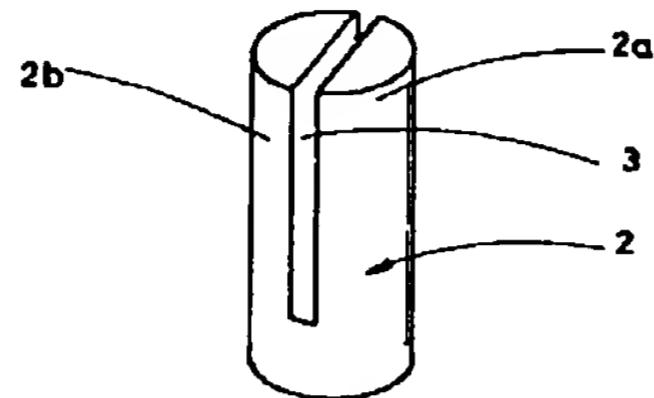
1は水素吸蔵合金塊、2は形状記憶合金部材、2a及び\*

\* 2bは形状記憶合金部材の変形部、3はスリット、4は  
嵌挿穴である。

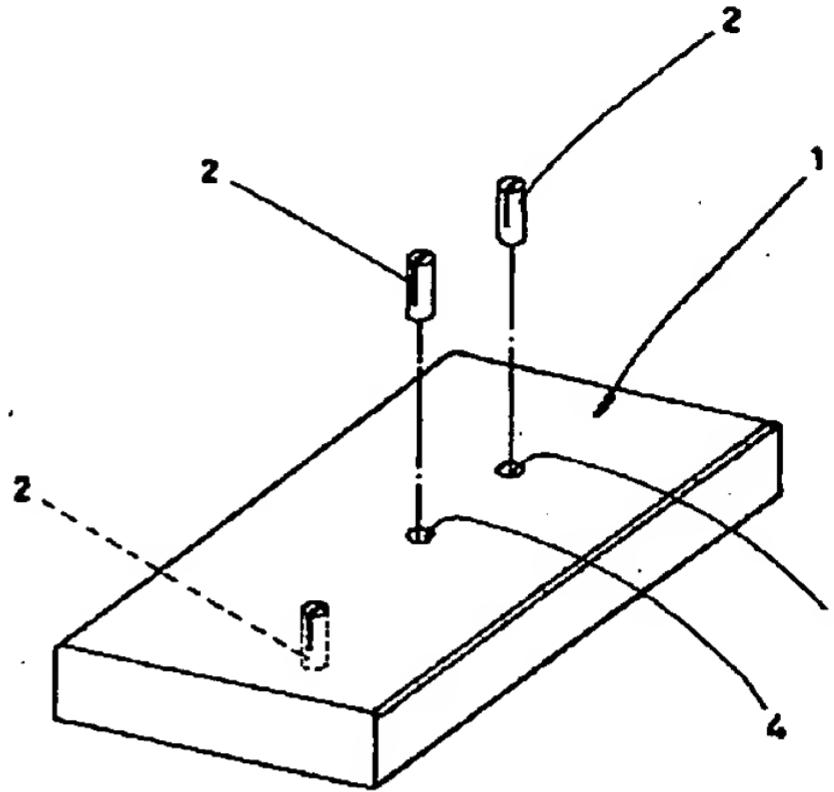
【図1】



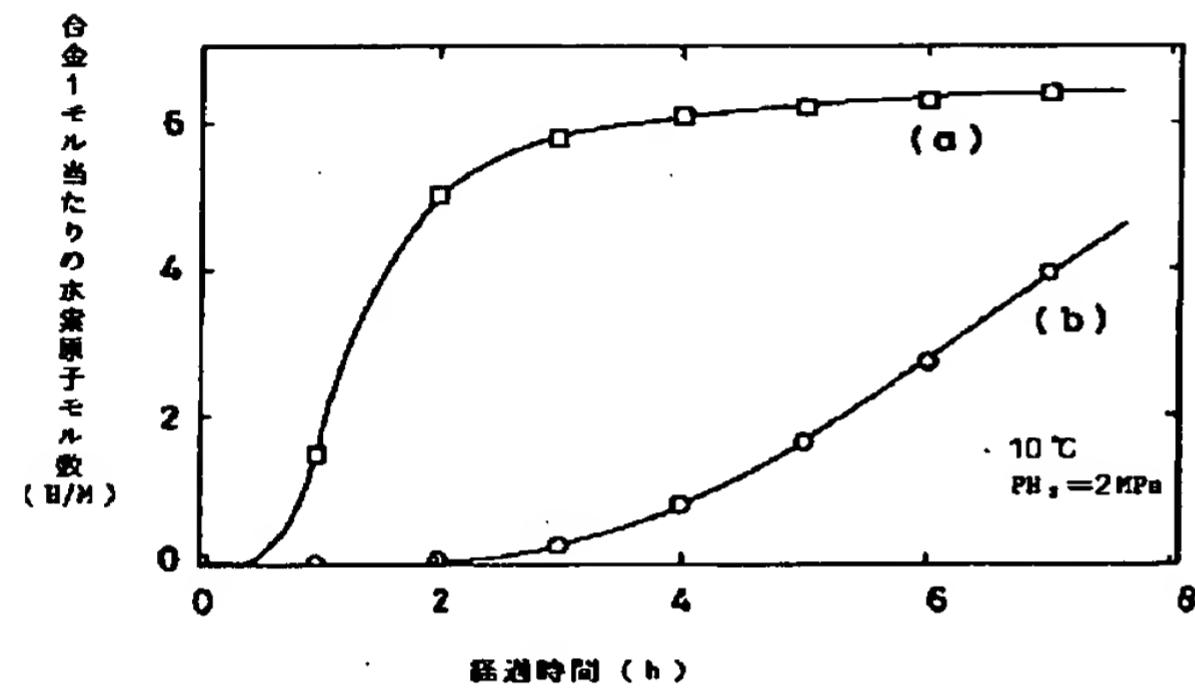
【図2】



【図3】



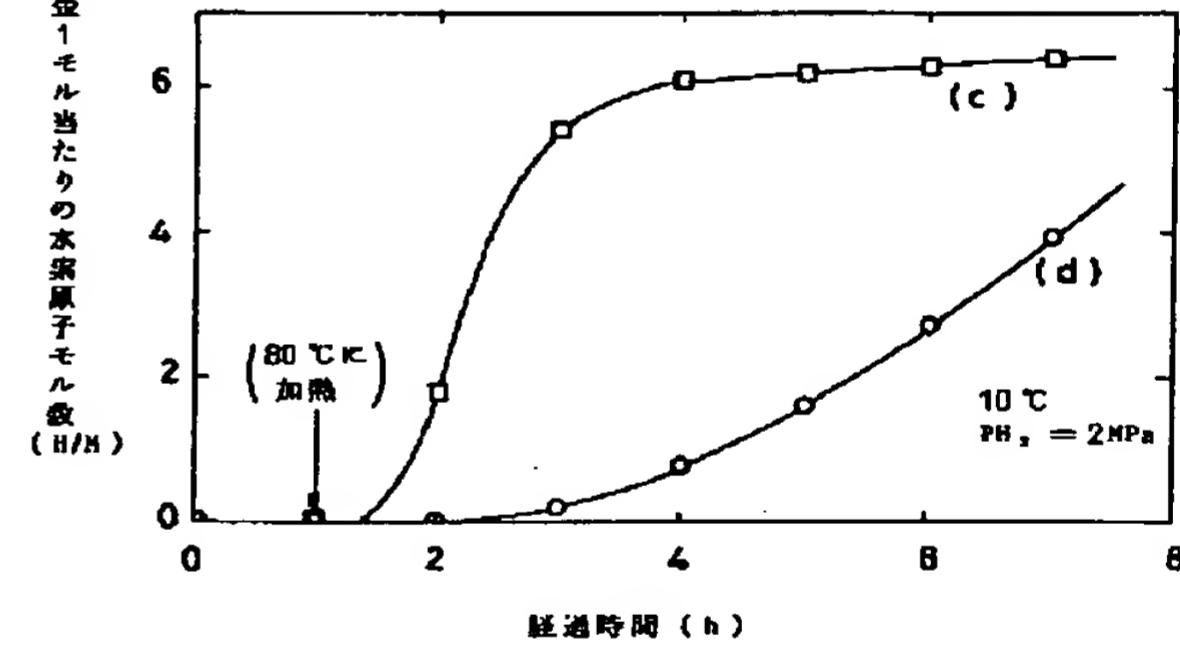
【図4】



合金1モル当たりの水素原子モル数 (Mol)

経過時間 (h)

【図5】



合金1モル当たりの水素原子モル数 (Mol)

経過時間 (h)